

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340240

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.CI.

H01M 8/02

C04B 35/48

H01B 1/06

H01M 8/12

(21)Application number : 11-151747

(71)Applicant : TOHO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1999

(72)Inventor : MIZUTANI YASUNOBU

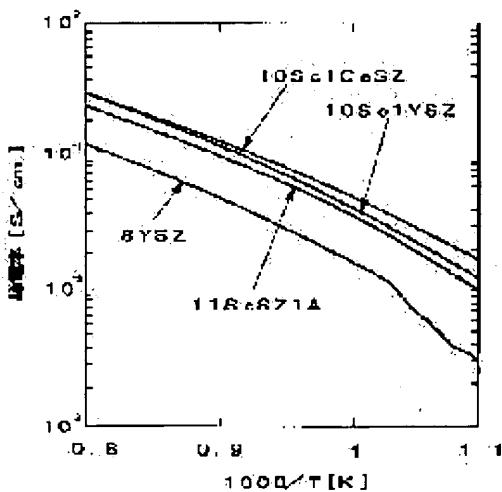
KAWAI MASAYUKI

## (54) HIGH IONIC CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL USING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high ionic and conductive solid electrolyte material having high oxygen ion conductivity and high strength by adding a rare earth oxide to scandia-stabilized zirconia for stabilizing a crystal phase.

SOLUTION: This solid electrolyte comprises zirconia as a main component wherein scandia of 5 to 15 mol% and one or more than two kinds of other rare earth oxides of 0.5 to 5 mol% are mixed and dissolved. Scandia and rare earth oxide are mixed so that the total mixing quantity is in a range of 9 to 15 mol%. The rare earth oxides are ceria (CeO<sub>2</sub>), yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gadolinium oxide (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ytterbia (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for example.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the high ion conductivity solid electrolyte material used suitable for a solid oxide fuel cell etc. in more detail about high ion conductivity solid electrolyte material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it is applied to uses, such as a solid oxide fuel cell (it is hereafter called "SOFC" for short.), and compared with other fuel cells, a phosphoric-acid type, a melting carbonate type, etc., the generating efficiency of SOFC is good, and since exhaust heat temperature is also high, this kind of solid electrolyte material attracts attention in that the power generation system of efficient energy use can be built.

[0003] By the way, this SOFC has a fuel electrode in one field of a solid electrolyte, and equips the field of the opposite side of a solid electrolyte with the cell cellular structure with the oxygen pole. And if fuel gas, such as hydrogen (H<sub>2</sub>), carries out flowing-through contact in a fuel-electrode side and oxidizer gas, such as air or oxygen (O<sub>2</sub>), carries out flowing-through contact as the power generation mechanism at oxygen \*\*\*\*, the oxygen ion (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) generated on the oxygen pole moves a solid electrolyte, a fuel electrode is reached, in a fuel electrode, the O<sub>2</sub><sup>-</sup> which has moved will react with H<sub>2</sub>, and electric generating power will be obtained according to the electrochemical reaction.

[0004] as the property required of the solid electrolyte material of SOFC in such structure and a power generation mechanism -- (1) -- it is what is stabilized over a long period of time [ having-high oxygen ion conductivity (2) ], and contributes to electrochemical reaction -- (3) -- having high material strength etc. is mentioned And generally as what responds to such demand characteristics, the zirconia which added the yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ZrO<sub>2</sub>), i.e., yttria-stabilized-zirconia material, (it is hereafter called "YSZ" for short.) has been used conventionally.

[0005] However, it has the problem that power flux density with material resistance high [ this YSZ material ] and conductivity high to a low sake is not obtained. Then, this invention persons have advanced research about the zirconia which added the scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), i.e., scandia stabilized-zirconia material, (it is called "ScSZ" for short below.) as a material for which this can be substituted.

[0006] And actually, I hear that ScSZ system material has high conductivity compared with YSZ material, and its material strength is also high, and it has also already performed several affairs or patent application. It is merely this beginning and ScSZ material. There is a problem that the crystal structure is not stabilized. 11mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-89mol%ZrO<sub>2</sub> (it is hereafter called "11ScSZ" for short.) which added especially the alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>) 1% of the weight also in this ScSZ system material as a result of coming an experiment in piles variously It turns out that what was considered as standard composition is stabilized by the crystal phase by addition of an alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>). Patent application has also already been performed (references, such as JP,7-6622,A and JP,7-69720,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order that \*\* mechanical strength may improve, the ScSZ material of alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>) addition can make thickness of a solid electrolyte board thin, and can suppress material resistance so much, its degree of sintering of \*\* fine particles which can contribute to improvement in conductivity improves, and in order to sinter also at low temperature, while it has the advantage in which cheap-ization of a manufacturing cost can be attained, it also has the following demerits.

[0008] At the time of (b) powder raw material manufacture to which oxygen ion conductivity falls about 10% rather than the ScSZ material which does not add an alumina by increase of (a) electric insulation resistance, namely, for example If it is going to obtain the mixed-powder end of a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and a zirconia (ZrO<sub>2</sub>) with a fine powder particle size by the coprecipitation method and sol gel process which are a liquid phase manufacture process The mixed-powder end of the Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> is generated first, and in order to take the process of subsequently to this end of mixed powder mixing alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>) powder, it also has the demerit in which the process for adding an alumina (mixture) is too much needed.

[0009] Moreover, when this kind of solid electrolyte material was used for the electrolyte of SOFC and it was going to obtain high conductivity, a high kink colander was not obtained for the operation temperature of a cell, but for the reason, as for circumference equipments, the facility turned on a large scale and a manufacturing cost and problems, such as becoming high, had to use the special steel materials which have heat-resistant high intensity.

[0010] Then, this invention persons found out that a crystal phase was stable as a material for which an alumina is substituted by adding rare earth oxides other than scandias (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), such as Seria (CeO<sub>2</sub>), a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gadolinia (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and a ytterbia

(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), into this ScSZ material, as a result of repeating various experiment researches. Moreover, when conductivity improves also showed that such material could lower the operation temperature, when it used for a cell.

[0011] By adding rare earth oxides other than a scandia into ScSZ material, the technical problem which is going to solve this invention stabilizes a crystal phase, and is to offer a high ion conductivity solid electrolyte material equipped with high ion conductivity and high material strength.

[0012] moreover -- if this invention offers SOFC equipped with the high power generation performance by using this high ion conductivity solid electrolyte material as an electrolyte and is still more possible in use of the cheap charge of an edge strip by reduction of the operation temperature of the SOFC -- closing -- cheap-izing of manufacture cost -- it is going to plan -- it is a thing

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, let it be a summary for the sum total loadings of a scandia and other rare earth oxides to be prepared by 9-15-mol the range it is [ range ] %, while the high ion conductivity solid electrolyte material of this invention makes a zirconia a principal component and combination dissolution of 5-15 mol % of scandias and one sort or two sorts or more of 0.5-5 mol% of rare earth oxides of others is carried out at this.

[0014] Although the power generation performance which the ScSZ solid electrolyte material of the above-mentioned composition has a high conductivity property, and was excellent as a solid electrolyte of SOFC is demonstrated, as for the amount of dissolution of the scandia in this ScSZ solid electrolyte material (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), it is desirable to consider as the 5-15-mol range of %. In about 8 mol %, a zirconia (ZrO<sub>2</sub>) changes from a cubic to a tetragonal phase after a long time (1000 - 2000 hours) by high temperature (operation temperature : about 1000-degree-C level of SOFC), and the amount of dissolution of a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) causes decline in conductivity.

[0015] Therefore, it is effective to use the amount of dissolution of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as many eyes a little, and to make it into 10-15-mol % from eight-mol %. However, when a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is contained in this ScSZ solid electrolyte material, it is possible to lower the lower limit of the amount of dissolution of a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to about 5 mol %. If the amount of dissolution of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeds eight-mol % when a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is not contained Besides C phase (cubic phase) of Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R phase (rhombohedron \*\*\*\*\*) which are Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the compound of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposits. At low temperature (600 degrees C or less), a power generation performance becomes bad by decline in conductivity, or there is a possibility that problems, such as distorted destruction of a solid electrolyte and electrode exfoliation, may arise by the cubical expansion accompanying thermal change of the crystal structure etc.

[0016] Then, by blending rare earth oxides, such as Seria (CeO<sub>2</sub>) other than a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gadolinia (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and a ytterbia (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), in this invention, a crystal phase is stabilized and, as for the loadings, it is desirable that it is the 0.5-5-mol range of %. loadings of oxides, such as Seria (CeO<sub>2</sub>) the effect which suppresses the deposit of R phase less than [ 0.5 mol % ] -- scarce -- moreover, more than 5 mol % -- even if it blends, already, a crystal phase is fully stabilized and has a possibility that conductivity may fall conversely

[0017] In addition, since conductivity falls and rare earth oxides, such as Seria (CeO<sub>2</sub>), also have the same inclination when the amount of dissolution of a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) exceeds 15%, it is required that the sum total of the loadings of the rare earth oxide for crystal-phase stabilization, such as a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Seria (CeO<sub>2</sub>), should be suppressed by less than [ 15 mol % ]. However, if not only stabilization of a crystal phase but reservation of a high conductivity property etc. is taken into

consideration, as for the sum total of the loadings of a rare earth oxide, it is desirable to be adjusted to the 9-15-mol range of %.

[0018] Moreover, the solid oxide fuel cell (SOFC) of this invention It has the cell cellular structure which has a fuel electrode on one side of a solid electrolyte, and has an oxygen pole on the opposite side, and the solid electrolyte makes a zirconia a principal component. to this 5-15 mol % of scandias, While combination dissolution of the 0.5-5 mol% of one sort or 2 sorts or more of rare earth oxides of others is carried out, the sum total loadings of a scandia and other rare earth oxides make it a summary to be constituted by the material prepared by 9-15-mol the range which is %.

[0019] In order that according to SOFC of this invention electrolytic conductivity may improve and the internal resistance of a cell may decrease by using the above-mentioned solid electrolyte material, the power density or the generating efficiency as a cell becomes good, and a cell performance improves. Moreover, since material strength is high, if board thickness of the part solid electrolyte is made thin, the internal resistance of a cell will be stopped and a cell performance will improve too. Operation at still lower operation temperature is also attained.

[0020]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the form of suitable 1 operation of this invention is explained in detail with reference to a drawing. Introduction drawing 1 is the flow chart which showed the manufacture process of the high ion conductivity solid electrolyte material concerning this example. Depend on the coprecipitation method which is the so-called liquid phase manufacture process, and carry out proper quantity addition of the rare earth oxides, such as Seria (CeO<sub>2</sub>), a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and gadolinia (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), it is made to dissolve in the nitrate solution of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and this manufacture process mixes ZrOCl<sub>2</sub> solution with this nitrate solution, and uses it as a mixed-water solution.

[0021] And by adding aqueous ammonia to this mixed-water solution as a coprecipitator, the mixed hydrate of the hydrate of Zr and the hydrate of Sc is obtained as precipitate. The hydrate by rare earth oxides, such as the above-mentioned CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is also contained in this precipitate. And the end of ScSZ mixed powder Seria (CeO<sub>2</sub>) etc. was blended is generated by grinding, after carrying out washing filtration of this mixed precipitate and carrying out temporary quenching at the temperature of 600-1000 degrees C for about 12 hours.

[0022] In addition, although this example explained the example of the coprecipitation method which is one of the liquid phase

manufacture processes as a manufacture process of the high ion conductivity solid electrolyte material concerning this example, of course, there is nothing that is limited to this process. The powder particle of other rare earth oxides (CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) for the powder particle of a zirconia (ZrO<sub>2</sub>); the powder particle of a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and crystal-phase stabilization may be mixed at the predetermined rate of a compounding ratio, and what was mechanically mixed with the ball mill etc. may be used as carried out to general from the former in addition to this.

[0023] Or what depends on the sol gel process which are other examples of a liquid phase manufacture process is applicable. When depending on a sol gel process, a zirconium powder particle, a scandium powder particle, and the powder particle of other rare earth elements are mixed at the predetermined rate of a compounding ratio, and the heating dissolution is carried out at nitric-acid water, and the amount addition of business of a formic acid and the polyethylene glycol is carried out, and it considers as a solation object at this. And the ScSZ powder with which Seria (CeO<sub>2</sub>) etc. was blended can also be obtained by carrying out stoving of this solation object, and carrying out temporary quenching at the temperature of 700-800 degrees C for about 12 hours.

[0024] As for the loadings of ZrO<sub>2</sub> in the end of ScSZ mixed powder it was generated in these cases, total 0.5-5-mol loadings of %, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and other rare earth oxides (CeO<sub>2</sub> etc.) are prepared 85-90-mol%, and, as for Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the rare earth oxide (CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of 5-15-mol % and others is prepared to 9-15-mol%.

[0025] Next, although it faced fabricating the ScSZ powder generated by doing in this way to the solid electrolyte board of SOFC and the manufacture flow chart was shown in drawing 2, pressing can be carried out with a hydrostatic-pressure press machine (CIP), or the Dr. PUREDO method and the calendering-roll method can be used. When based on a hydrostatic-pressure press, it is good to apply the press force of 1 ton/cm<sup>2</sup> to fabricating this powder material to the solid electrolyte board of the 100-300 micrometer xabout 20cm angle of board thickness. And next, this forming board is calcinated at the temperature of 1400-1700 degrees C.

[0026] Scandia stabilized-zirconia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stabilized ZrO<sub>2</sub>) material which made the scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by this dissolve in a zirconia (ZrO<sub>2</sub>) is made into a principal component, and the solid electrolyte board which has too Seria (CeO<sub>2</sub>), a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gadolinia (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), etc. in a dissolution state as crystal-phase stabilizing material at this is obtained.

[0027] And in forming a fuel electrode in one side of this ScSZ system solid electrolyte board, and forming an oxygen pole in the field of an opposite side, the ceramic powder of these electrode materials is made into the shape of mud, is applied to each field of this ScSZ system solid electrolyte board by the so-called slurry coating method, and is calcinated at predetermined temperature. In this case, about a fuel electrode, one side of this ScSZ system solid electrolyte board is coated with nickel-zirconia cermet material of 60 % of the weight of (Nickel nickel) 40-% of the weight-zirconias (ZrO<sub>2</sub>), for example by the thickness of about 50 micrometers, and it calcinates at the temperature of 1400-1500 degrees C. A thin film-like fuel electrode will be formed in a ScSZ system solid electrolyte board by this.

[0028] Moreover, about an oxygen pole, the field of the opposite side of a solid electrolyte board is coated with lanthanum strontium comics NEITO (La (Sr) MnO<sub>3</sub>) material, for example by the thickness of about 50 micrometers, and it calcinates at the temperature around 1150 degrees C. A thin film-like oxygen pole will be formed as well as a ScSZ system solid electrolyte board by this. In addition, it is appropriate to consider as about strontium 10-20 mol % to 90-80 mol % of lanthanums as a rate of a compounding ratio of the material of an oxygen pole.

[0029] Next, since various experiments were conducted about the solid electrolyte board of a solid oxide fuel cell (SOFC) manufactured by doing in this way, these are explained. Each sample offering material is created by the coprecipitation method.

[0030] The next table 1 shows the data of a conductivity property and flexural strength as compared with the start about YSZ solid electrolyte material and the various material of the (the alumina addition nothing, alumina addition article, and the Seria addition article) of ScSZ system solid electrolyte material. Front Naka and "8YSZ" material are the things of 8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92mol%ZrO<sub>2</sub> combination. "alumina-addition-less ScSZ" material The thing of 11mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-89mol%ZrO<sub>2</sub> combination, and the "alumina addition ScSZ" material (11mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-89mol%ZrO<sub>2</sub>) The thing of 10mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1mol%CeO<sub>2</sub>-89mol%ZrO<sub>2</sub> combination was used for the thing of 0.99 (aluminum 2O<sub>3</sub>) 0.01 combination, and the "Seria addition article ScSZ" material as sample offering material, respectively.

[0031] In this case, each sample offering material is the thing of the 200 micrometer x20cm corner guard of board thickness, and used what applied the welding pressure of 1 ton/cm<sup>2</sup> with a hydrostatic-pressure press (CIP), and was fabricated. Moreover, the conductivity property shows the thing of two conditions, 1000 degrees C and 800 degrees C.

[0032]

[Table 1]

| 材 質  |                          | 導電率(S/cm)<br>at 1000°C | 導電率(S/cm)<br>at 800°C | 曲げ強度<br>(MPa)    |
|------|--------------------------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 本発明品 | セリア添加ScSZ<br>(10Sc1CeSZ) | 0.31                   | 0.11                  | 310              |
| 比較品  | ScSZ(アルミナなし)<br>(11ScSZ) | 0.30                   | 0.10                  | 255              |
|      | アルミナ添加ScSZ<br>(11ScSZ1A) | 0.27                   | 0.09                  | 330              |
|      | 8YSZ                     | 0.15                   | 0.04                  | 200~300<br>(279) |

[0033] Although each ScSZ system material has brought a result which was excellent with conductivity and flexural strength compared with the conventional "8YSZ" material as shown in this table 1, when ScSZ system material is compared, compared with "alumina-addition-less ScSZ (11ScSZ)" material, the \*\*\*\*\* property that the flexural strength property of "alumina addition ScSZ (11ScSZ1A)" material improves is falling.

[0034] On the other hand, the "Seria addition article ScSZ (10Sc1CeSZ)" material excelled the "alumina addition ScSZ (11ScSZ1A)" material in the conductivity property also in any (1000 degrees C and 800 degrees C), and the value of "alumina-addition-less ScSZ (11ScSZ1A)" material and equivalent level was acquired. Moreover, although flexural strength is also inferior to the "alumina addition ScSZ (11ScSZ1A)" material a little, the value higher than "alumina-addition-less ScSZ (11ScSZ)" material is shown.

[0035] Therefore, by replacing with an alumina aluminum 2O3 at ScSZ material, and adding Seria (CeO2), there is no fall of a conductivity property, and it is in the inclination whose conductivity property improves rather, and the result that flexural strength did not almost have an alumina addition article and inferiority was obtained, and possessing the property as a material for which an alumina addition article is substituted was checked.

[0036] The next table 2 shows the result which performed the measurement examination of the coefficient of thermal expansion of various sample offering material. In the case of the example article of this invention, as a sample offering material, an others and yttria (Y2O3) addition article, an above-mentioned ytterbia (Yb 2O3) addition article, and an above-mentioned gadolinia (Gd 2O3) addition article were used. [ article / Seria (CeO2) addition ] Each loadings were made into one-mol % like the case of the Seria (CeO2) addition article. It is as having been shown in Table 2 for details.

[0037]

[Table 2]

| 試料名  |           | 焼結温度   | 結晶相          | 平均線熱膨張率<br>(1/°C)      | 転移点<br>(°C) |
|------|-----------|--------|--------------|------------------------|-------------|
| 比較品  | 11ScSZ    | 1430°C | r相<br>(菱面体晶) | $10.50 \times 10^{-6}$ | 650         |
|      | 11ScSZ1A  | 1600°C | c相           | $10.44 \times 10^{-6}$ | 転移点確認できず    |
| 本発明品 | 10Sc1CeSZ | 1430°C | c相           | $10.50 \times 10^{-6}$ | 転移なし        |
|      | 10Sc1YSZ  | 1430°C | c相           | $10.67 \times 10^{-6}$ | 転移なし        |
|      | 10Sc1YbSZ | 1430°C | c相           | —                      | 転移なし        |
|      | 10Sc1GdSZ | 1430°C | c相           | —                      | 転移なし        |
| 比較品  | 8YSZ      | 1550°C | c相           | $10.72 \times 10^{-6}$ | 転移なし        |

[0038] The average line coefficient of thermal expansion of the various sintered compacts made as an experiment is measured using heat mechanical analysis equipment (TMA) as a test method, the temperature up of each sintered compact is carried out from a room temperature to 1323K (1050 degrees C) in the atmosphere of high grade nitrogen gas 200 ml/min as measurement conditions at this time, and it cools to a room temperature after that. The load which sets the temperature up (and temperature

fall) speed to 2 degrees C/min, and is impressed to the material at this time was set to 10g.

[0039] Consequently, although the transition point to which 11ScSZ clarified near about 650 degree C was checked, it was checked that the transition point is not seen and each of 10Sc1CeSZ which is the example article of this invention, 10Sc1YSZ(s), 10Sc1YbSZ(s), and 10Sc1GdSZ(s) does not have thermal change of the crystal structure. Moreover, it was checked that shows the value equivalent to 8YSZ(s) and, as for each of 10Sc1CeSZ of this example article, 10Sc1YSZ(s), 10Sc1YbSZ(s), and 10Sc1GdSZ(s), average line coefficient of thermal expansion is also satisfactory on use.

[0040] Next, since the conductivity measurement examination of various ScSZ sintered compacts was performed, the result is explained. The conductivity in SOFC operation temperature (1000 degrees C and 800 degrees C, air atmosphere) was measured using the cylindrical test piece (20mmx3mmx4mm) of a ScSZ sintered compact as a test method. Measurement was performed by the alternating current impedance method, and it asked for conductivity by the following formula from the measured resistance and the size of a test piece.

Conductivity  $\sigma$ (S/cm) =  $(1 / \text{resistance } R \text{ (omega)}) \times \text{test piece length } L \text{ (cm)} / \text{test piece cross section } S \text{ (cm}^2\text{)}$

From the conductivity  $\sigma$  of 1000 degrees C and 800 degrees C to moreover,  $\log \sigma$  vs  $1/T$  asked for the inclination according to the Arrhenius plot of  $1/T$ , and activation energy  $E$  (kJ/mol) was computed. The result is shown in the next table 3. Moreover, drawing 3 shows the backup data to a graph.

[0041]

[Table 3]

各種焼結体の導電率測定結果

|          |           | 焼成温度   | 1000°Cの導電率(S/cm) | 800°Cの導電率(S/cm) | 活性化エネルギーE(kJ/mol) |
|----------|-----------|--------|------------------|-----------------|-------------------|
| 本発明品     | 10Sc1CeSZ | 1430°C | 0.307            | 0.108           | 59.3              |
|          |           | 1500°C | 0.307            | 0.109           | 58.8              |
|          |           | 1600°C | 0.306            | 0.110           | 58.1              |
|          | 10Sc1YSZ  | 1430°C | 0.268            | 0.087           | 63.9              |
|          |           | 1500°C | 0.265            | 0.090           | 61.3              |
|          |           | 1600°C | 0.269            | 0.089           | 62.8              |
| 11ScSZ1A | 11ScSZ1A  | 1430°C | 0.267            | 0.087           | 63.7              |
|          |           | 1500°C | 0.265            | 0.086           | 63.9              |
|          |           | 1600°C | 0.227            | 0.070           | 66.8              |
|          | 8YSZ      | 1550°C | 0.149            | 0.041           | 73.3              |

[0042] This result is as follows.

(1) Three kinds of ScSZ [ each ] made as an experiment also including this invention article showed the high conductivity whose conductivity is the double-precision grade of 8YSZ(s). The conductivity of 11ScSZ(s)1A and 10Sc1YSZ is the numeric value expected mostly, and the good sintered compact is obtained. The conductivity of 10Sc1CeSZ also became a value higher about about ten percent than the conductivity (they are about 0.26 S/cm at 1000 degrees C) of 11ScSZ(s)1A.

[0043] (2) By 10Sc1YSZ and 10Sc1CeSZ, the influence burning temperature affects conductivity can be called raw material which is easy to use as a powder raw material rather than is remarkable. Although conductivity became low notably by 1600-degree-C baking only in 11ScSZ(s)1A, this corresponds with the fall of sintered density.

[0044] (3) The value of activation energy (this value is as advantageous as a low at the time of the low-temperature operation of SOFC) was generally lower than 8YSZ(s), and showed the good value. Especially 10Sc1CeSZ was a low value as notably as less than 60 kJ/mol. The influence according [ the value of activation energy ] to burning temperature except for 1600-degree-C burned product of 11ScSZ(s)1A was not accepted.

[0045] Next, since change of the conductivity when changing the addition of Seria (CeO<sub>2</sub>) was investigated as an additional experimental data, the result is shown in drawing 4. As a sample offering material, besides the 11above-mentioned ScSZ material and 10Sc1CeSZ material The sum total of the loadings of a scandia (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Seria (CeO<sub>2</sub>) is made into 11-mol %. among those, Seria (CeO<sub>2</sub>) -- 2.5-mol % -- the blended thing ("8.5Sc2.5CeSZ" material) and Seria (CeO<sub>2</sub>) -- five-mol % -- the data about what was blended ("6Sc5CeSZ" material) are shown

[0046] Although which sample offering material is in the inclination for conductivity to fall as operation temperature becomes high so that the data of this drawing 4 may show Compared with 11ScSZ material (2= 0% of CeO(s)), 10Sc1CeSZ material (2= 1% of CeO(s)) always has the high value of conductivity in it. The result of [ material / 6Sc5CeSZ / (2= 5% of CeO(s)) / 8.5Sc2.5CeSZ material (2= 2.5% of CeO(s)) and / a little ] a low in the value of conductivity is obtained. It can say that about 1 mol % is the most desirable as for the addition of Seria (CeO<sub>2</sub>), and it is not necessary to increase more than it from this.

[0047] Alterations various in the range which is not limited to the above-mentioned example at all, and does not deviate from the meaning of this invention are possible for this invention. For example, in the above-mentioned example, as a rare earth oxide of

crystal-phase stabilization, although the example of Seria (CeO<sub>2</sub>), a yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a ytterbia (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and gadolinia (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was mainly shown, it can be guessed easily that behavior with the same said of the oxide of the rare earth elements of other cerium groups (atomic numbers 57-62) and a yttrium group (atomic numbers 63-71) is shown.

[0048] And although what added any one kind of CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into ScSZ material in the above-mentioned example is explained, even if it adds two kinds of CeO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, two kinds of other combination, or three kinds or more, it is also that it can be guessed easily that the same effect is acquired.

[0049] Moreover, although the above-mentioned example explained as an electrolyte material of a fuel cell, if an example is taken by the property of this electrolyte material, it will be utility also at the improvement in a performance of the devices using oxygen ionic conduction, such as an oxygen sensor, for example.

[0050]

[Effect of the Invention] According to the high ion conductivity solid electrolyte material of this invention, by adding a rare earth oxide to a scandia stabilized zirconia (ScSZ), still higher oxygen ion conductivity is acquired, and since a crystal phase is moreover stabilized, the high ion electric conduction property is everlastingly maintainable. Moreover, material strength is also highly maintainable.

[0051] And the internal resistance of apply [ this solid electrolyte material / to a solid-state macromolecule type fuel cell (SOFC) ] of a cell can decrease, it can raise the power generation performance (power density or generating efficiency) of a cell, and the miniaturization of SOFC etc. can be attained if it is the power generation performance of the same level conversely. Moreover, since reduction of the operation temperature of SOFC is attained, it becomes usable [ the cheap charge of an edge strip ], and is useful also to low-cost-ization of SOFC. Furthermore, since it can add simultaneously with a scandium, the rare earth for crystal-phase stabilization of a manufacture top also has the advantage which can simplify the manufacture process of a powder raw material.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-340240

(P2000-340240A)

(43)公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51)Int.Cl.  
H01M 8/02  
C04B 35/48  
H01B 1/06  
H01M 8/12

識別記号

F I  
H01M 8/02  
H01B 1/06  
H01M 8/12  
C04B 35/48

テーコート (参考)  
K 4G031  
A 5G301  
5H026  
B

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-151747

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(22)出願日 平成11年5月31日 (1999.5.31)

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 河合 雅之

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

Fターム(参考) 4G031 AA07 AA12 BA03 BA20

5G301 CA30 CD01

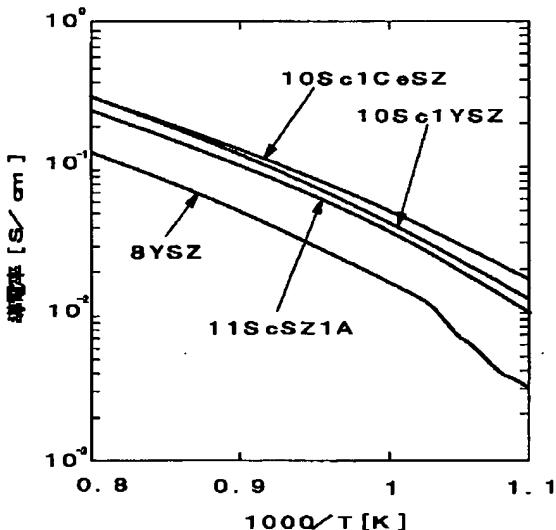
5H026 AA06 BB10 EE13 HH05

(54)【発明の名称】 高イオン導電性固体電解質材料及びそれを用いた固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 スカンジア安定化ジルコニアに希土類酸化物を添加して結晶相を安定化させ、高い酸素イオン導電性と高強度とを備えた高イオン導電性固体電解質材料を提供すること。

【解決手段】 ジルコニアを主成分とし、これにスカンジア5~15モル%と、その他の1種又は2種以上の希土類酸化物0.5~5モル%とが配合固溶されると共に、スカンジアと希土類酸化物との合計配合料が9~15モル%の範囲に調製されている。希土類酸化物としては、セリア ( $CeO_2$ )、イットリア ( $Y_2O_3$ )、ガドリニア ( $Gd_2O_3$ )、イッテルビア ( $Yb_2O_3$ )などが挙げられる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアを主成分とし、これにスカンジア5～15モル%と、その他の1種又は2種以上の希土類酸化物0.5～5モル%とが配合固溶されると共に、スカンジアとその他の希土類酸化物との合計配合量が9～15モル%の範囲に調製されていることを特徴とする高イオン導電性固体電解質材料。

【請求項2】 固体電解質の片面に燃料極を有し、反対側面に酸素極を有する単電池セル構造を備えた固体電解質型燃料電池であって、前記固体電解質が、ジルコニアを主成分とし、これにスカンジア5～15モル%と、その他の1種又は2種以上の希土類酸化物0.5～5モル%とが配合固溶されると共に、スカンジアとその他の希土類酸化物との合計配合量が9～15モル%の範囲に調製された材料により構成されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高イオン導電性固体電解質材料に関し、さらに詳しくは、固体電解質型燃料電池などに好適に用いられる高イオン導電性固体電解質材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の固体電解質材料は、固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」と略称する。）などの用途に適用されており、またSOFCは、他の燃料電池、リン酸型、溶融炭酸塩型などと較べて発電効率が良く、排熱温度も高いため、効率的エネルギー利用の発電システムを構築できる点で注目されている。

【0003】ところでこのSOFCは、固体電解質の一方の面に燃料極を有し、固体電解質の反対側の面に酸素極を有した単電池セル構造を備える。そしてその発電メカニズムとしては、燃料極面に水素（H<sub>2</sub>）などの燃料ガスが貢流接触し、酸素極面に空気もしくは酸素（O<sub>2</sub>）などの酸化剤ガスが貢流接触すると、酸素極で発生した酸素イオン（O<sup>2-</sup>）が固体電解質を移動して燃料極に達し、燃料極ではその移動してきたO<sup>2-</sup>がH<sub>2</sub>と反応してその電気化学反応により電気出力が得られるものである。

【0004】このような構造及び発電メカニズムにおいて、SOFCの固体電解質材料に要求される特性としては、（1）高い酸素イオン導電性を有すること（2）長期安定して電気化学反応に寄与するものであること（3）高い材料強度を有することなどが挙げられる。そしてこれらの要求特性に応えるものとして、従来一般的には、イットリア（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を添加したジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）、すなわちイットリア安定化ジルコニア材料（以下、「YSZ」と略称する。）が用いられてきている。

【0005】しかしこのYSZ材料は、材料抵抗が高く

て導電率が低いために、高い電力密度が得られないという問題を抱えている。そこでこれに代替できる材料として本発明者らは、スカンジア（Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を添加したジルコニア、すなわちスカンジア安定化ジルコニア材料（以下「ScSZ」と略称する。）について研究を進めてきた。

【0006】そして実際、ScSZ系材料は、YSZ材料に較べて導電率が高く、材料強度も高いということですでに何件か特許出願も行なっている。ただ当初、このScSZ材料は、結晶構造が安定しないという問題がある、種々実験を重ねてきた結果、このScSZ系材料の中でも、特にアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を1重量%添加した11mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-89mol%ZrO<sub>2</sub>（以下、「11ScSZ」と略称する。）を標準組成としたものが、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の添加によって結晶相が安定することがわかった。すでに特許出願も行なっている（特開平7-6622号公報、特開平7-69720号公報等参照）。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）添加のScSZ材料は、①機械的強度が向上するために固体電解質板の肉厚を薄くすることができてそれだけ材料抵抗を抑制でき、導電率の向上に寄与できる②粉体の焼結性が向上し、低い温度でも焼結するために製造コストの低廉化が図れるという長所を有する反面、次のような短所もある。

【0008】すなわち、（a）電気絶縁抵抗の増大によりアルミナを添加しないScSZ材料よりも酸素イオン導電性が10%程度低下する（b）粉末原料製造時に例えば、液相製造プロセスである共沈法やゾルゲル法により粉末粒径の細かいスカンジア（Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）とジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）との混合粉末を得ようすると、最初にそのSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>との混合粉末を生成し、次いでこの混合粉末にアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）粉末を混合するという工程を取るため、アルミナを添加（混合）するためのプロセスが余分に必要になるという短所も有する。

【0009】またこの種の固体電解質材料をSOFCの電解質に用いた場合、高い導電率を得ようすると、電池の作動温度を高くせざるを得ず、そのために周辺機材は耐熱高強度を有する特殊鋼材を用いなければならないなど、設備が大掛かり化し、製造コストも高くなる等の問題もあった。

【0010】そこで本発明者らは、種々実験研究を重ねた結果、アルミナに代替される材料として、セリア（CeO<sub>2</sub>）、イットリア（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ガドリニア（Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、イッテルビア（Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）などスカンジア（Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）以外の希土類酸化物をこのScSZ材料に添加することにより、結晶相が安定化することを見い出した。またこれらの材料は導電率が向上することによ

り、電池に用いた場合にその作動温度を下げる事ができることがわかった。

【0011】本発明の解決しようとする課題は、ScSZ材料にスカンジア以外の希土類酸化物を添加することにより結晶相を安定化させ、高いイオン導電性と高い材料強度を備えた高イオン導電性固体電解質材料を提供することにある。

【0012】また本発明は、この高イオン導電性固体電解質材料を電解質として用いることにより高い発電性能を備えたSOFCを提供し、さらにはそのSOFCの作動温度の低減により安価な周辺材料の使用を可能ならしめ、製作コストの低廉化をも図らんとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには本発明の高イオン導電性固体電解質材料は、ジルコニアを主成分とし、これにスカンジア5～15モル%と、その他の1種又は2種以上の希土類酸化物0.5～5モル%とが配合固溶されると共に、スカンジアとその他の希土類酸化物との合計配合量が9～15モル%の範囲に調製されていることを要旨とするものである。

【0014】上記組成のScSZ固体電解質材料は、高い導電率特性を有し、SOFCの固体電解質として優れた発電性能を発揮するものであるが、このScSZ固体電解質材料中のスカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の固溶量は5～15モル%の範囲とするのが望ましい。スカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の固溶量が8モル%程度ではジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)が高温度(SOFCの作動温度:およそ1000℃レベル)で長時間(1000～2000時間)後に立方晶から正方晶に変化して、導電率の低下を招く。

【0015】そのためSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶量を8モル%より若干多めとし、10～15モル%とすることが有効である。ただ、このScSZ固体電解質材料にイットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が含まれる場合には、スカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の固溶量の下限値を5モル%程度まで下げることは可能である。イットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が含まれない場合、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶量が8モル%を越えると、Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のC相(立方晶相)のほかに、Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の化合物であるR相(菱面体晶相)が析出し、低温(600℃以下)では導電率の低下によって発電性能が悪くなったり、結晶構造の熱的変化に伴う体積膨張などによって固体電解質の歪破壊や電極剥離などの問題が生じるおそれがある。

【0016】そこで本発明では、スカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)以外のセリア(CeO<sub>2</sub>)、イットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ガドリニア(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、イッテルビア(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの希土類酸化物を配合することにより結晶相を安定させるものであり、その配合量は、0.5～5モル%の範囲であることが望ましい。セリア(CeO<sub>2</sub>)等の酸化物の配合量が0.5モル%以下で

は、R相の析出を抑制する効果に乏しく、またモル%以上配合しても既に結晶相は十分に安定化し、逆に導電率が低下するおそれがある。

【0017】尚、スカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の固溶量が15%を越えると導電率が低下し、セリア(CeO<sub>2</sub>)等の希土類酸化物も同じ傾向があるため、スカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とセリア(CeO<sub>2</sub>)等の結晶相安定化のための希土類酸化物の配合量の合計が、15モル%以下に抑えられていることが要求される。しかし、結晶相の安定化のみならず、高い導電率特性の確保等も考慮すれば、希土類酸化物の配合量の合計は9～15モル%の範囲に調整されていることが望ましい。

【0018】また本発明の固体電解質型燃料電池(SOFC)は、固体電解質の片面に燃料極を有し、反対側面に酸素極を有する単電池セル構造を備えたものであって、その固体電解質が、ジルコニアを主成分とし、これにスカンジア5～15モル%と、その他の1種又は2種以上の希土類酸化物0.5～5モル%とが配合固溶されると共に、スカンジアとその他の希土類酸化物との合計配合量が9～15モル%の範囲に調製された材料により構成されていることを要旨とするものである。

【0019】本発明のSOFCによれば、上記固体電解質材料を用いることにより電解質の導電率が向上し、電池の内部抵抗が減少するため、電池としての出力密度もしくは発電効率が良くなり、電池性能が向上する。また材料強度が高いためその分固体電解質の板厚を薄くすれば電池の内部抵抗が抑えられ、やはり電池性能が向上する。さらに低い作動温度での運転も可能となる。

【0020】

30 【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。初めに図1は、本実施例に係る高イオン導電性固体電解質材料の製造プロセスを示したフローチャートである。この製造プロセスはいわゆる液相製造プロセスである共沈法に依るもので、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の硝酸塩溶液にセリア(CeO<sub>2</sub>)、イットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ガドリニア(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの希土類酸化物を適量添加して溶解させ、この硝酸塩溶液にZrOCl<sub>4</sub>水溶液を混ぜて混合水溶液とする。

40 【0021】そしてこの混合水溶液に共沈剤としてアンモニア水を加えることにより、Zrの水和物とScの水和物との混合水和物が沈殿物として得られる。この沈殿物には、前述のCeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類酸化物による水和物も含まれる。そしてこの混合沈殿物を洗浄済み、600～1000℃の温度で約12時間仮焼した後粉碎することによりセリア(CeO<sub>2</sub>)などが配合されたScSZ混合粉末が生成される。

【0022】尚、この実施例では、本実施例に係る高イオン導電性固体電解質材料の製造プロセスとして液相製造プロセスの1つである共沈法の例を説明したが、この

製法に限定されるものでも勿論ない。これ以外に従来から一般に行なわれているように、ジルコニア ( $ZrO_2$ ) の粉末粒子とスカンジア ( $Sc_2O_3$ ) の粉末粒子、及び結晶相安定化のための他の希土類酸化物 ( $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  など) の粉末粒子を所定の配合比率で混ぜ合わせ、ボールミル等により機械的に混合したものを用いてもよい。

【0023】あるいは、液相製造プロセスの他の例であるゾルゲル法に依るものも適用できる。ゾルゲル法に依る場合は、ジルコニウム粉末粒子とスカンジウム粉末粒子、及び他の希土類元素の粉末粒子を所定の配合比率で混ぜ合わせ、硝酸水に加熱溶解し、これにギ酸とポリエチレンリコールを所用量添加してゾル化物とする。そしてこのゾル化物を加熱乾燥し、700~800°Cの温度でおよそ12時間仮焼することによりセリア ( $CeO_2$ ) などが配合された  $ScSZ$  粉末を得ることもできる。

【0024】これらの場合に生成された  $ScSZ$  混合粉末中の  $ZrO_2$  の配合量は 85~90 モル%、 $Sc_2O_3$  は、5~15 モル%、その他の希土類酸化物 ( $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ ) が 0.5~5 モル%、 $Sc_2O_3$  とその他の希土類酸化物 ( $CeO_2$  など) とのトータルの配合量が 9~15 モル% に調製されている。

【0025】次にこのようにして生成された  $ScSZ$  粉末を SOFC の固体電解質板に成形するに際しては、図 2 にその製造フローチャートを示したが、静水圧プレス機 (CIP) により加圧成形するか、あるいは、ドクターブレード法やカレンダーロール法を用いることができる。静水圧プレスによる場合、この粉末材料を板厚 100~300 μm × より 20 cm 角の固体電解質板に成形するのに、1 t<sub>on</sub>/cm<sup>2</sup> の押圧力を加えるのがよい。そして次に、この成形板を 1400~1700°C の温度で焼成する。

【0026】これによりスカンジア ( $Sc_2O_3$ ) をジルコニア ( $ZrO_2$ ) 中に固溶させたスカンジア安定化ジルコニア ( $Sc_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ ) 材料を主成分とし、これに結晶相安定化材料としてセリア ( $CeO_2$ )、イットリア ( $Y_2O_3$ )、ガドリニア ( $Gd_2O_3$ ) 等がやはり固溶状態にある固体電解質板が得られる。

【0027】そしてこの  $ScSZ$  系固体電解質板の片面に燃料極を形成し、反対側の面に酸素極を形成するに当たっては、これらの電極材料のセラミックス粉末を泥状

にして、いわゆるスラリーコーティング法によりこの  $ScSZ$  系固体電解質板のそれぞれの面に塗布し、所定温度で焼成する。この場合燃料極については、例えばニッケル (Ni) 40 重量% - ジルコニア ( $ZrO_2$ ) 60 重量% の Ni - ジルコニアサーメット材料を 50 μm 程度の厚さでこの  $ScSZ$  系固体電解質板の片面にコーティングし、1400~1500°C の温度で焼成する。これにより  $ScSZ$  系固体電解質板に薄膜状の燃料極が形成されることとなる。

【0028】また酸素極については、例えばランタンストロンチウムマンガネイト ( $La(Sr)MnO_3$ ) 材料を 50 μm 程度の厚さで固体電解質板の反対側の面にコーティングし、1150°C 前後の温度で焼成する。これにより  $ScSZ$  系固体電解質板に、同じく薄膜状の酸素極が形成されることとなる。尚、酸素極の材料の配合比率としては、ランタン 90~80 モル% に対し、ストロンチウム 10~20 モル% 程度とするのが適当である。

【0029】次にこのようにして製作された固体電解質型燃料電池 (SOFC) の固体電解質板について種々の実験を行なったのでこれらについて説明する。供試材料はいずれも共沈法により作成している。

【0030】初めに次の表 1 は、YSZ 固体電解質材料と、 $ScSZ$  系固体電解質材料の (アルミナ添加なし、アルミナ添加品、セリア添加品) の各種材料について、導電率特性と曲げ強度のデータを比較して示したものである。表中、「8YSZ」材料は、8 mol%  $Y_2O_3$  - 9.2 mol%  $ZrO_2$  配合のものであり、「アルミナ添加なし  $ScSZ$ 」材料は、11 mol%  $Sc_2O_3$  - 8.9 mol%  $ZrO_2$  配合のもの、「アルミナ添加  $ScSZ$ 」材料は、(11 mol%  $Sc_2O_3$  - 8.9 mol%  $ZrO_2$ )<sub>0.99</sub> ( $Al_2O_3$ )<sub>0.01</sub> 配合のもの、「セリア添加品  $ScSZ$ 」材料は、10 mol%  $Sc_2O_3$  - 1 mol%  $CeO_2$  - 8.9 mol%  $ZrO_2$  配合のものをそれぞれ供試材料として用いた。

【0031】この場合に供試材料はいずれも、板厚 200 μm × 20 cm 角板のもので、静水圧プレス (CIP) により 1 t<sub>on</sub>/cm<sup>2</sup> の加圧力を加えて成形したものを用いた。また導電率特性は、1000°C と 800°C の 2 つの条件のものを示している。

【0032】

【表 1】

| 材質   |                          | 導電率(S/cm)<br>at 1000°C | 導電率(S/cm)<br>at 800°C | 曲げ強度<br>(MPa)    |
|------|--------------------------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 本発明品 | セリア添加ScSZ<br>(10Sc1CeSZ) | 0.31                   | 0.11                  | 310              |
| 比較品  | ScSZ(アルミナなし)<br>(11ScSZ) | 0.30                   | 0.10                  | 255              |
|      | アルミナ添加ScSZ<br>(11ScSZ1A) | 0.27                   | 0.09                  | 330              |
|      | 8YSZ                     | 0.15                   | 0.04                  | 200~300<br>(279) |

【0033】この表1からわかるように、従来の「8YSZ」材料に較べてScSZ系材料は、いずれも導電率および曲げ強度とともに優れた結果となっているが、ScSZ系材料どうしを比べた場合に、「アルミナ添加なしScSZ(11ScSZ)」材料に較べて「アルミナ添加ScSZ(11ScSZ1A)」材料は曲げ強度特性が向上するも導電率特性が低下している。

【0034】これに対して「セリア添加品ScSZ(10Sc1CeSZ)」材料は、導電率特性が1000°Cと800°Cのいずれにおいても「アルミナ添加ScSZ(11ScSZ1A)」材料よりも優れ、「アルミナ添加なしScSZ(11ScSZ1A)」材料と同等レベルの値が得られた。また曲げ強度も、「アルミナ添加ScSZ(11ScSZ1A)」材料よりは若干劣るもの、「アルミナ添加なしScSZ(11ScSZ)」材料よりは高い値を示している。

【0035】したがって、ScSZ材料にアルミナA1\*

\*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代えてセリア(CeO<sub>2</sub>)を添加することにより、導電率特性の低下ではなく、むしろ導電率特性が向上する傾向にあり、また曲げ強度はほとんどアルミナ添加品と遜色ないという結果が得られ、アルミナ添加品に代替される材料としての特性を具有することが確認された。

【0036】次の表2は、各種供試材料の熱膨張係数の測定試験を行なった結果を示したものである。供試材料としては、本発明の実施例品の場合、前述のセリア(CeO<sub>2</sub>)添加品のほか、イットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)添加品、イッテルビア(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)添加品、およびガドリニア(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)添加品を用いた。それぞれの配合量は、セリア(CeO<sub>2</sub>)添加品の場合と同様、1モル%とした。詳細は表2に示した通りである。

【0037】

【表2】

| 試料名  |           | 焼結温度   | 結晶相          | 平均線熱膨張率<br>(1/°C)      | 転移点<br>(°C) |
|------|-----------|--------|--------------|------------------------|-------------|
| 比較品  | 11ScSZ    | 1430°C | r相<br>(菱面体品) | $10.50 \times 10^{-6}$ | 650         |
|      | 11ScSZ1A  | 1600°C | c相           | $10.44 \times 10^{-6}$ | 転移点確認できず    |
| 本発明品 | 10Sc1CeSZ | 1430°C | c相           | $10.50 \times 10^{-6}$ | 転移なし        |
|      | 10Sc1YSZ  | 1430°C | c相           | $10.67 \times 10^{-6}$ | 転移なし        |
|      | 10Sc1YbSZ | 1430°C | c相           | —                      | 転移なし        |
|      | 10Sc1GdSZ | 1430°C | c相           | —                      | 転移なし        |
| 比較品  | 8YSZ      | 1550°C | c相           | $10.72 \times 10^{-6}$ | 転移なし        |

【0038】試験方法としては、熱機械的分析装置(TMA)を用いて、試作した各種焼結体の平均線熱膨張率を測定するもので、この時の測定条件としては、各焼結体を高純度窒素ガス200ml/minの雰囲気中で室温50

※温から1323K(1050°C)まで昇温し、その後室温まで冷却するものである。その昇温(および降温)速度は2°C/minとし、またこの時の材料に印加する荷重は10gとした。

【0039】その結果、11ScSZは約650°C付近にはっきりした転移点が確認されたが、本発明の実施例品である10Sc1CeSZ、10Sc1YSZ、10Sc1YbSZ、10Sc1GdSZはいずれも転移点が見られず、結晶構造の熱的変化がないことが確認された。また平均線熱膨張率も、本実施例品の10Sc1CeSZ、10Sc1YSZ、10Sc1YbSZ、10Sc1GdSZはいずれも8YSZと同等の値を示しており、使用上問題ないことも確認された。

【0040】次に各種ScSZ焼結体の導電率測定試験を行なったのでその結果を説明する。試験方法としては、ScSZ焼結体の棒状試験片(20mm×3mm×4mm)を用い、SOFC作動温度(1000°Cおよび\*

\*800°C、空気雰囲気)における導電率を測定した。測定は、交流インピーダンス法により行い、測定された抵抗値と試験片の寸法から次式により導電率を求めた。  

$$\text{導電率} \sigma (\text{S}/\text{cm}) = (1/\text{抵抗値} R (\Omega)) \times \frac{\text{試験片長さ} L (\text{cm})}{\text{試験片断面積} S (\text{cm}^2)}$$
また、1000°Cおよび800°Cの導電率 $\sigma$ から、 $10 \log \sigma \text{ vs } 1/T$ のアレニウスプロットにより傾きを求め、活性化エネルギーE(kJ/mol)を算出した。その結果を次の表3に示す。また図3はその裏付けデータをグラフに示したものである。

## 【0041】

## 【表3】

各種焼結体の導電率測定結果

|      |           | 焼成温度   | 1000°Cの導電率(S/cm) | 800°Cの導電率(S/cm) | 活性化エネルギーE(kJ/mol) |
|------|-----------|--------|------------------|-----------------|-------------------|
| 本発明品 | 10Sc1CeSZ | 1430°C | 0.307            | 0.108           | 59.3              |
|      |           | 1500°C | 0.307            | 0.109           | 58.8              |
|      |           | 1600°C | 0.306            | 0.110           | 58.1              |
|      | 10Sc1YSZ  | 1430°C | 0.268            | 0.087           | 63.9              |
|      |           | 1500°C | 0.265            | 0.090           | 61.3              |
|      |           | 1600°C | 0.269            | 0.089           | 62.8              |
|      | 11ScSZ1A  | 1430°C | 0.287            | 0.087           | 63.7              |
|      |           | 1500°C | 0.265            | 0.086           | 63.9              |
|      |           | 1600°C | 0.227            | 0.070           | 66.8              |
|      | 8YSZ      | 1550°C | 0.149            | 0.041           | 73.3              |

【0042】この結果は、次の通りである。

(1) 本発明品も含め試作した3種類のScSZは、いずれも導電率が8YSZの2倍程度の高い導電率を示した。11ScSZ1Aおよび10Sc1YSZの導電率はほぼ予想された数値であり、良好な焼結体が得られている。10Sc1CeSZの導電率も11ScSZ1Aの導電率(1000°Cで約0.26S/cm)よりも約1割程度高い値となった。

【0043】(2) 焼成温度が導電率に及ぼす影響は10Sc1YSZおよび10Sc1CeSZでは顕著ではなく、粉末原料としては使いやすい原料といえる。11ScSZ1Aのみ1600°C焼成で顕著に導電率が低くなつたが、これは焼結密度の低下と対応している。

【0044】(3) 活性化エネルギー(この値が低いほどSOFCの低温作動時に有利)の値は全般に8YSZよりも低く、良好な値を示した。特に10Sc1CeSZは60kJ/mol以下と顕著に低い値であった。活性化エネルギーの値も11ScSZ1Aの1600°C焼成品を除いて焼成温度による影響は認められなかった。

【0045】次に追加実験データとして、セリア(CeO<sub>2</sub>)の添加量を変えた時の導電率の変化を調べたの

\*3でその結果を図4に示す。供試材料として、前述の11ScSZ材料、及び10Sc1CeSZ材料のほかに、スカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とセリア(CeO<sub>2</sub>)との配合量の合計を11モル%とし、そのうちセリア(CeO<sub>2</sub>)を2.5モル%配合したもの(「8.5Sc2.5CeSZ」材料)、及びセリア(CeO<sub>2</sub>)を5モル%配合したもの(「6Sc5CeSZ」材料)についてのデータを示している。

【0046】この図4のデータからわかるように、いずれの供試材料とも作動温度が高くなるにつれて導電率が低下する傾向にあるが、その中で11ScSZ材料(CeO<sub>2</sub>=0%)に較べて10Sc1CeSZ材料(CeO<sub>2</sub>=1%)は常に導電率の値が高く、8.5Sc2.5CeSZ材料(CeO<sub>2</sub>=2.5%)と6Sc5CeSZ材料(CeO<sub>2</sub>=5%)は若干導電率の値が低いという結果が得られている。このことからセリア(CeO<sub>2</sub>)の添加量は1モル%程度が最も望ましく、それ以上に増やす必要はないということが言える。

【0047】本発明は上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。例えば、上記実施例では、結晶相安

## 11

定化の希土類酸化物として、セリア ( $\text{CeO}_2$ )、イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、イッテルビア ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )、ガドリニア ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) の例を主に示したが、その他のセリウム族（原子番号57～62）およびイットリウム族（原子番号63～71）の希土類元素の酸化物についても同様の挙動を示すことは容易に推察できる。

【0048】そして上記実施例では  $\text{ScSZ}$  材料に  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  のいずれか1種類を添加したものについて説明したが  $\text{CeO}_2$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の2種類、あるいは他の組み合わせの2種類または3種類以上を添加するものであっても同様の効果が得られることも容易に推察できることである。

【0049】また上記実施例では、燃料電池の電解質材料として説明したが、この電解質材料の特性に鑑みれば、例えば、酸素センサなどの酸素イオン伝導を利用したデバイス類などの性能向上にも役立つものである。

## 【0050】

【発明の効果】本発明の高イオン導電性固体電解質材料によれば、スカンジア安定化ジルコニア ( $\text{ScSZ}$ ) に希土類酸化物を添加することにより、さらに高い酸素イオン導電性が得られ、しかも結晶相が安定するためにその高いイオン導電特性を恒久的に持続することができる。また材料強度を高く維持することもできる。

【0051】そしてこの固体電解質材料を固体高分子型

## 12

燃料電池（SOFC）に適用することは、電池の内部抵抗が減って電池の発電性能（出力密度もしくは発電効率）を向上させることができるし、逆に同一レベルの発電性能であれば、SOFCの小型化などを図ることができる。またSOFCの作動温度の低減が可能となるため、安価な周辺材料の使用が可能となり、SOFCの低コスト化にも役立つ。さらに製造上も結晶相安定化のための希土類はスカンジウムと同時に添加できるため、粉末原料の製造プロセスが簡略化できる利点もある。

## 10 【図面の簡単な説明】

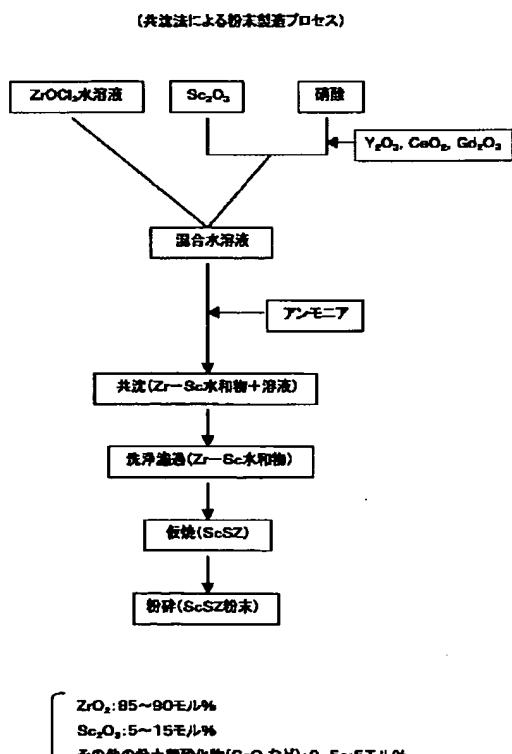
【図1】本発明に係る高イオン導電性固体電解質材料の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】図1の製造工程により製造した固体電解質材料を用いて燃料電池（SOFC）の電池セルを製造する工程図である。

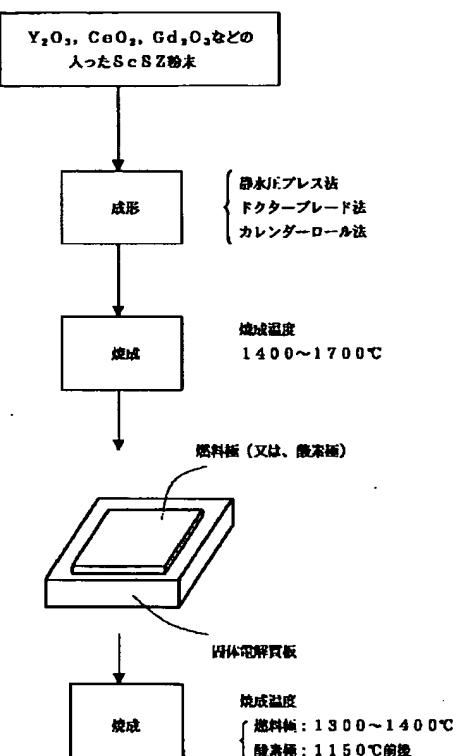
【図3】各種固体電解質材料（ $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ 、 $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ 、 $11\text{ScSZ1A}$ 、 $8\text{YSZ}$ ）の導電率測定試験結果（温度依存性）をグラフに示した図である。

【図4】セリア ( $\text{CeO}_2$ ) 添加の  $\text{ScSZ}$  材料についてそのセリア ( $\text{CeO}_2$ ) の添加量を変えた時の導電率測定試験結果（温度依存性）をグラフに示した図である。

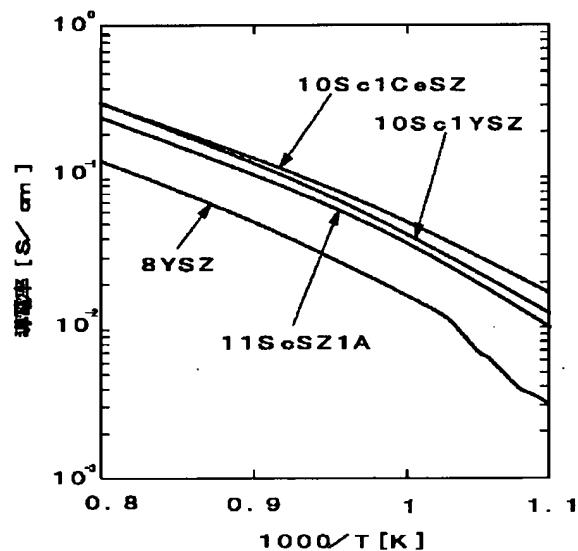
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

